

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～令和 3 年度

分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

目次

・研究紹介

「合金クラスター無機固体ハイブリッド触媒系による高選択的分子変換」

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科・教授
A01班 宍戸 哲也

・トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介



合金クラスター無機固体ハイブリッド触媒系による 高選択的分子変換

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科・教授
A01班 戸 哲也

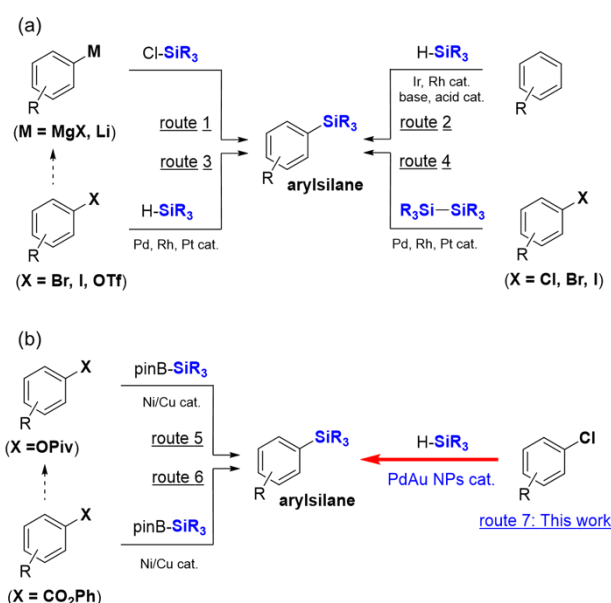
shishido-tetsuya@tmu.ac.jp

1. はじめに

合金クラスターは、単独の元素では困難な物性・機能や構成元素の協奏効果の発現、希少元素の使用量の低減が期待できる魅力的な物質群である。我々は、担持合金クラスター触媒と独立的な機能を持つ複数の触媒を協働・重奏的に機能させるハイブリッド触媒系を炭素骨格の精密構築を指向した有機分子変換へ適用することを目指して研究を進めている。本稿では、ハロゲン化アリールのシリル化について紹介する。

2. 担持 PdAu 合金触媒を用いたハロゲン化アリールのシリル化

アリールシランは機能性材料の原料として用いられるほか、檜山クロスカップリングなどの反応基質として用いることで、天然物や医薬品、機能性材料などの高付加価値化合物への容易な変換が可能である[1]。有機金属試薬を用いたアリールシラン合成はこれまでに報告されているが、化学量論反応であることのほかにも官能基の制限や基質の事前の官能基化が必要であるという課題がある(Scheme 1a, route 1)。これらの背景を受け、遷移金属触媒存在下におけるアリール化合物とケイ素化合物のクロスカップリング反応が開発された[2,3]。ヒドロシランを用いた芳香族 C-H 結合の直接シリル化反応は最も単純且つ原子効率の観点から魅力的であるが、基質適用性や生成物の選択性の制御が困難である(Scheme 1a, route 2)[4,5]。アリールシラン合成において Pd や Rh, Pt などの遷移金属錯体触媒を用いたハロゲン化アリールのシリル化が知られているが、カップリングパートナーとしてヒドロシランを用いた場合には副生物としてプロトン化体が生成することが分かっており、選択的なシリル化反応は達成されていない(Scheme 1a, route 3)。

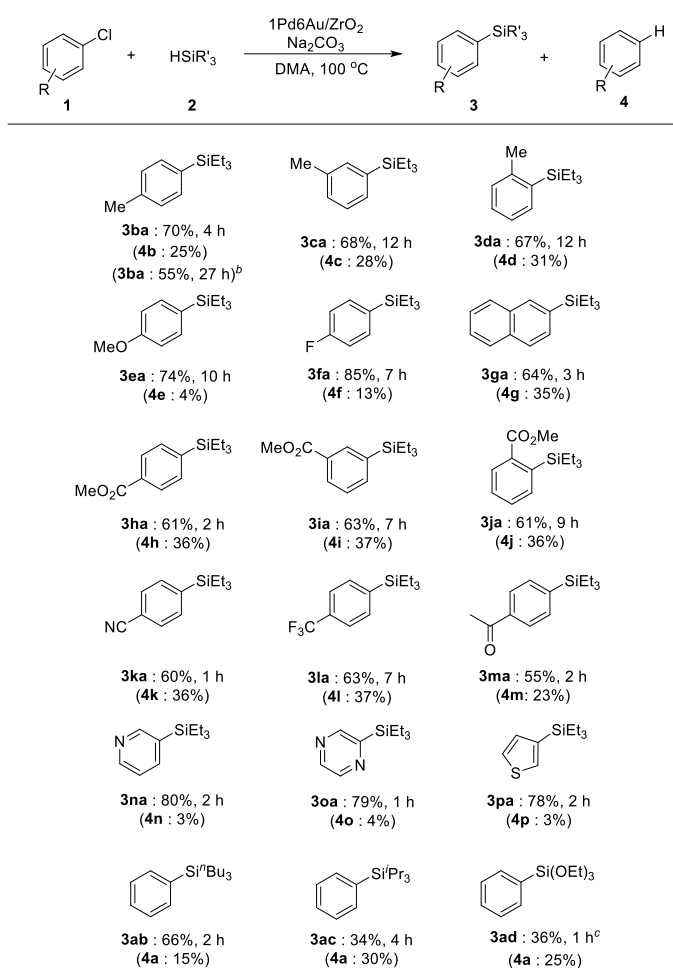


Scheme 1. Synthetic routes for arylsilanes under (a) signal metal or acid-base catalysis and (b) bimetallic catalysis.

本研究では、これまでに種々の有機ケイ素化合物のシリル化反応に対して高い活性を示すことが分かっている担持 PdAu 合金触媒[6-8]存在下において、ハロゲン化アリールとヒドロシランのクロスカップリング反応を検討したところ、特異的にシリル化反応が進行し、高選択的にアリールシランが生成することを見出した[9]。さらに、これまではハロゲン化アリールとして反応性の高い臭化物やヨウ化物[10]が用いられていたが、本研究ではなかでも最も安価で入手容易な塩化物の適用を達成した。速度論的反応機構解析および種々の分光学的構造解析より、Pd 上で塩化アリール、Au 上でヒドロシランが活性されることが分かった。さらに Au の Lewis 酸性によって求電子性の高い Si 種が Au 上に形成されることで、電子豊富なアレーンとの反応が容易になり、高選択的にアリールシランが生成することを明らかにした。本機構では、合金表面の隣接異種元素の「協奏的触媒作用」が鍵となっている。

2. 参考文献

- [1] E. J. Rayment, A. Mekareeya, N. Summerhill, E. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6138–6145.
- [2] a) S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 52–59; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 52–59; b) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975.
- [3] a) A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84. b) Q.-A. Chen, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7868–7871.
- [4] a) H. Miura, K. Endo, R. Ogawa, T. Shishido, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1543–1553; b) H. Miura, S. Sasaki, R. Ogawa, T. Shishido, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 1858–1862; c) H. Miura, Y. Tanaka, K. Nakahara, Y. Hachiya, K. Endo, T. Shishido, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6136–6140.
- [5] H. Miura, Y. Masaki, Y. Fukuta, T. Shishido, *Adv. Syn. Catal.* **2020**, *in press*.
- [6] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 4176–4211.



^aReaction conditions: **1** (0.50 mmol), **2** (2.5 mmol), 1Pd6Au/ZrO₂ (2.0 mol% as metal), Na₂CO₃ (1.0 mmol), DMA (1 mL), at 100 °C. Isolated yields were given. ^bReaction run at 20 times the scale as that used in the standard reaction condition. ^cHydrosilane was added dropwise.

 トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

【プレスリリース】

・金井求 教授(A01・東大院薬)らによる成果 (*ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 283) がプレスリリースされました。

<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/topics.html?key=1579835037>

・金井求 教授(A01・東大院薬)・三ツ沼治信 助教 (A01 協力・東大院薬) らによる成果 (*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, doi: [10.1021/jacs.0c00123](https://doi.org/10.1021/jacs.0c00123)) がプレスリリースされました。

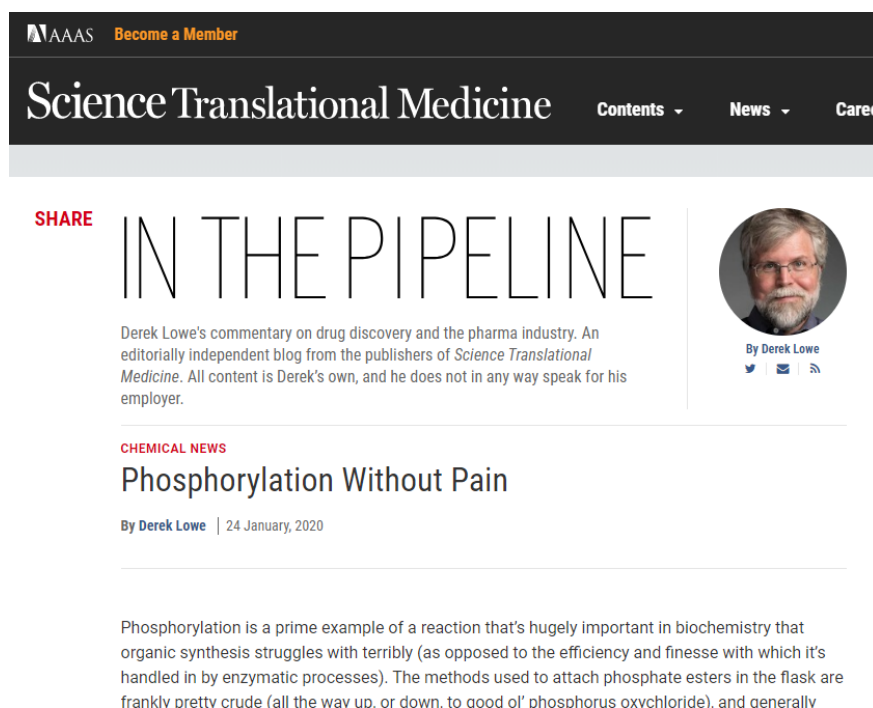
<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/topics.html?key=1581741986>

・井上将行 教授 (A03・東大院薬)らによる成果 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, doi:[10.1002/anie.201916517](https://doi.org/10.1002/anie.201916517)) がプレスリリースされました。

https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/z0508_00043.html

【表紙掲載、メディア・学会誌・二次媒体でのハイライト記事】

・金井求 教授(A01・東大院薬)らによる成果 (*ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 283) が、*Science Translational Medicine* 誌 In the pipeline コーナーでハイライトされました。



AAAS Become a Member

Science Translational Medicine Contents News Career

SHARE

IN THE PIPELINE

Derek Lowe's commentary on drug discovery and the pharma industry. An editorially independent blog from the publishers of *Science Translational Medicine*. All content is Derek's own, and he does not in any way speak for his employer.

By Derek Lowe

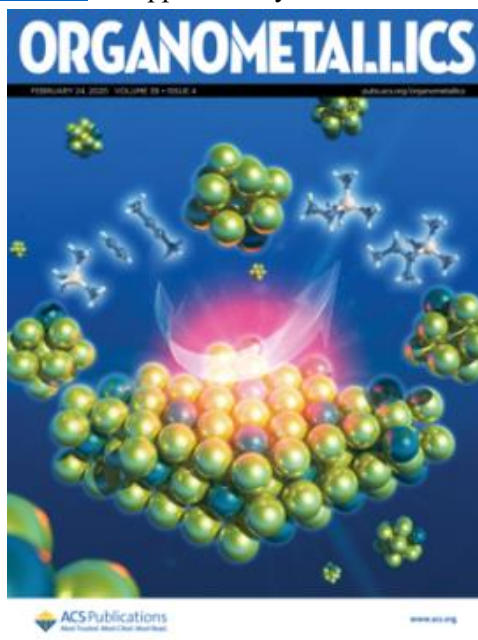
CHEMICAL NEWS

Phosphorylation Without Pain

By Derek Lowe | 24 January, 2020

Phosphorylation is a prime example of a reaction that's hugely important in biochemistry that organic synthesis struggles with terribly (as opposed to the efficiency and finesse with which it's handled in by enzymatic processes). The methods used to attach phosphate esters in the flask are frankly prett v crude (all the wav up. or down. to good ol' phosphorus oxvchloride). and generally

・ 宍戸哲也 教授(A01・首都大都市環境科学)らによる成果 (*Organometallics* **2020**, DOI:[10.1021/acs.organomet.9b00745](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00745)) Supplementary Cover に採択されました。



・ 林雄二郎 教授(A03・東北大院理)らによる成果 (*Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1205) が Cover Picture に採択されました。



【受賞・表彰】

・ 三浦大樹 助教 (A01 協力・首都大都市環境科学) が 2019 年度触媒学会奨励賞を受賞

受賞題目 「PdAu 合金ナノ粒子表面での異種元素の協奏的触媒作用による有機分子変換」

本賞は、「触媒に関する学術の顕著な進歩に資する研究成果を挙げ、受賞年の4月1日現在の年齢が満40歳に達しない触媒学会会員に授与されます。

<https://www.shokubai.org/general/sho/index.html>

・金井求 教授 (A01・東大院薬) が 2020 年名古屋メダル・シルバーメダルを受賞**受賞題目 「Synthetic perturbation of biomolecular structure dynamism with chemical catalysis」**

名古屋メダル賞は1995年に創設されました。ゴールドメダルは、国際的に偉大な業績をあげられている合成化学者へ、シルバーメダルは合成化学分野において優れた業績をあげ今後の発展が期待される Rising Star へ授与されます。受賞講演 (第25回名古屋メダルセミナー) は2020年5月29日に行われます。

https://www.msdlife-science-foundation.or.jp/symp/nagoya/nagoya_silver_medal_recipients.html

発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」 http://hybridcatalysis.jp/ 連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)
